

German Patent No. 2,44,520 (Offenlegungsschrift)

---

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company,  
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43316

## FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT NO: 2,444,520

(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. [illegible]  
Application No: [illegible]  
Filing Date: September 18, [illegible]  
Laid-Open to Public Inspection: [illegible]  
Priority:  
    Date: September 20, 1971  
    Country: United Kingdom  
    Priority No.: 44200 [illegible]

METHOD FOR THE PREPARATION AND STABILIZATION OF IMAGES  
IN FREE RADICAL-FORMING PHOTOSENSITIVE MATERIALS

Applicant: Agfa Gevaert AG,  
[illegible] Leverkusen  
Inventors: Hendrik Immanuel  
Kokelenberg, [illegible],  
Jozef Willy van den  
Houte, [illegible]  
(Belgium)

The present invention refers to a recording process for the production of a permanent or stabilized image, which is produced from the informational irradiation of a free radical-forming

photosensitive material, as is defined hereafter, whereby this process includes the inactivation of the photosensitivity of the compound that produces the free radical.

The term "free radical-forming photosensitive material," which is used in the present description, means a photosensitive material in which at least one of the photosensitive ingredients is an organic polyhalogen compound which is sensitive with respect to UV radiation and/or visible light and which produces photoradicals with irradiation.

Photographic dye-forming systems which are based on the use of such a polyhalogen compound and a dye precursor compound have been described, for example, in the following publications: R. A. Fotland in J. Phot. Sci., 18:33-37, 1970; in U.S. Patent Nos. 3,102,810 and 3,377,167; in British Patents Nos. 1,151,578 and 1,073,345; and in Belgian Patents Nos. 771,848, 786,973, 787,339, and 790,340, which correspond to British Patent Applications Nos. 41,749/70, 40,349/71, 42,802/71, or 48,804/71. In all these dye-forming systems, carbon tetrabromide and/or iodoform are the commonly used photoradical-producing compounds, since these compounds are characterized by photosensitivity when they are compared with other representatives of the class of photosensitive, organic polyhalogen compounds.

One of the stabilization techniques known at present makes use of the volatility of the carbon tetrabromide, which can be readily removed from the nonirradiated parts of the recording material. A suitable stabilization temperature lies, for example, in the range of 100 to 150°C.

The evaporation of carbon tetrabromide in the vicinity of working personnel, however, represents a problem, since the

compound is not inert physiologically and is classified as toxic (see [illegible], Dangerous Properties of Industrial Materials, 1968).

The toxicity problem remains even if another generally used stabilization technique, which is based on the extraction of the photosensitive polyhalogen compound, is employed.

In the known stabilization extraction technique, a solvent for the photosensitive polyhalogen compound is used, wherein the solvent does not attack, or only weakly attacks, the binder of the recording layer. Some solvents, such as diethyl ether--although they are excellent extraction materials--cannot be used because of the danger of an explosion. Other suitable extraction solvents which belong to the class of liquid, halogenated, aliphatic hydrocarbons, are not miscible with water and may not be introduced into sewage.

A recording process with image stabilization was then discovered, which comprises the following steps:

(1) Imagewise irradiation with active electromagnetic irradiation of a recording material which contains a dye precursor compound and at least one photosensitive organic polyhalogen compound in a recording layer which is able to produce photoradicals and a dye with this dye precursor compound if it is irradiated with UV radiation and/or visible light.

(2) Transformation by heating of the undecomposed polyhalogen compound into a nonphotosensitive substance by reaction with at least one of the following stabilizing substances:

triphenylamine, a "weak base," which contains an element of the group phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, selenium, and tellurium, and an  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound, in which at

least the  $\alpha$ -carbon atom is bound by at least one ethylene group--and in fact, to cyan, a cyanomethyl group, an acyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, or an aryl group, wherein the stabilizing substances are present in a layer that is adjacent to the recording layer, in order to make possible the reaction with the nonphotodecomposed polyhalogen compound during heating.

The expression "weak base" is understood to mean, in the present invention, a substance whose logarithm of the reaction rate constants of the reaction of the base with the trans-Pt-(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> complex is greater than 3. Weak bases which have this property are described in Science 151:172-177 (1966) and in J. Chem. Educ. 45:581-587 (1968), in particular in Table III of the article "Acids and Bases, HSAB" [expansion unknown] by Ralph G. Pearson.

The invention under consideration also refers to an integrated copier material, in which the photosensitive polyhalogen compound and the stabilizing agent do not have any direct chemical contact at room temperature (20-30°C), but are present in a state in which active contact is brought about if the material is heated to a temperature above 60°C.

In the integrated copier material system, various techniques can be used, so as to maintain the polyhalogen compound and the stabilizing agent below 60°C, outside of active chemical contact, for example, by enclosing at least one of the reagents in capsules or droplets which have a shell or sheath made of a material, normally a polymeric material or wax, which prevents direct contact with the other reagent. The capsule shells or the

droplet sheaths are torn or softened by heating, wherein the reagents can enter interactive contact.

Preferred integrated copier materials in accordance with the present invention contain the photosensitive, organic polyhalogen compound and the stabilizer below 60°C, out of chemical contact in separate binder layers, in which the layer which contains the stabilizer is adjacent to the layer containing the polyhalogen compound. It is brought from a solution into a volatile liquid, which is not a solvent for the polyhalogen compound and the binder present in the image layer and containing the polyhalogen compound and the dye precursor compound. A premature reaction is effectively prevented in that in a first layer on the carrier, for example, a resin carrier, of the recording material, a vinylcarbazole homopolymer or copolymer binder, which contains the dye precursor compound, for example, a spiropyran compound, and the polyhalogen compound and is not soluble, or only weakly soluble, in ethanol or methanol, is applied, and the stabilizer is placed in a polymer binder, which is very soluble in ethanol. Preferred binders for the cover layer are cellulose nitrate, polyvinyl acetate, ethylcellulose, polyvinyl butyral.

If they are applied on a removable carrier, the vinylcarbazole polymer or copolymer film itself, which contains the dye precursor compound and the polyhalogen compound, can serve as the carrier; preferably, however, this is applied on a nonremovable, heat-resistant film, for example, a polyester film, preferably a polyethylene terephthalate film. The ratio of vinylcarbazole homopolymer or copolymer to the dye precursor compound in the integrated film material can lie between

approximately 20 to 2 parts by weight polymer to 1 part by weight dye precursor compound.

The triphenylamine and the "weak base" stabilizer are preferably present at least in equimolar quantity with regard to the photosensitive polyhalogen compound in the recording material.

The molar quantity of the  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound is preferably twice as large as the molar quantity of the photosensitive polyhalogen compound in the recording material.

If plasticizers in the layer which contains the triphenylamine, the "weak base," and/or  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound are used, then one gives preference to those which do not make the recording material opaque--that is, those which are compatible with the binder, for example, cellulose nitrate. The plasticizer should therefore be soluble in the same solvent as the binder. Essentially it should be nonvolatile under normal storage conditions. Suitable plasticizers for cellulose nitrate are polyalkylene glycol and camphor.

Particularly suitable stabilizers of the "soft base" type of the elements phosphorus, arsenic, antimony or bismuth correspond to the following structural formula:



in which






X symbolizes phosphorus, arsenic, antimony, or bismuth, and Ar, an aryl group--for example, a phenyl group.

The use of such triaryl compounds in a photosensitive mixture which contains a leuco dye compound and a photosensitive organic halogen compound has already been described already in British Patent No. 1,161,058.

Preferred stabilizing agents of the "soft base" type are indicated in Table I, below, with its structural formula, the melting point, and instructions for their preparation.

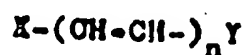


Table I

Nr. <u>1</u>	Strukturformel <u>2</u>	Schmelz- punkt oder Siede- punkt (°C) <u>3</u>	Herstellung- bezugnahme <u>4</u>
1	 <sub>3</sub> P	74-76	P. Pfeiffer, Ber. 22, 4620 (1906)
	(HO-  ) <sub>3</sub> P.H <sub>2</sub> O	200	O. Neunhoffer, Ber. 24, 2915 (1901)
3	(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>3</sub> P	b.p. 150 (50 mm Hg)	W. Davton, J. Chem. Soc., 19. 33
4	(  ) <sub>3</sub> Ob	50	G. Har, Org. Synth. Coll. Vol. I 546
5	(OH <sub>2</sub> -  ) <sub>3</sub> Ob	127	T. Talalaev J. Gen. Chem. U.S.S.R. 16 777 (1946)
6	(  ) <sub>2</sub> Se	b.p. 165 (12 mm Hg)	H. Leicester, Org. Synth. Coll. Vol. II, 238

Key: 1 No.  
 2 Structural formula  
 3 Melting point or boiling point (°C)  
 4 Preparation reference

For use in accordance with the invention, suitable  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compounds correspond to the following, general formula:

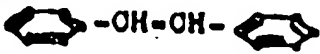
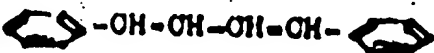
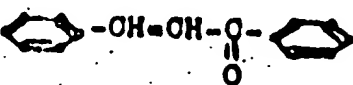


in which

X symbolizes an aryl group, for example, phenyl, CN,  $-CH_2CN$ , an acyl group, for example, benzoyl, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, or a carbamoyl group; Y is hydrogen, or one of the groups mentioned under X; and n, the numbers 1 or 2.

Preferred unsaturated compounds are indicated in Table II below with their structural formulas, the melting point, and instructions for their preparation.

Table II

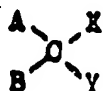
Nr.	Strukturformel	Siede- punkt (bp) oder Schmelz- punkt (mp) in °C	Herstellungs- bezugnahme
1	$\text{OH}_2\text{-OH-OH}$	(bp) 78	O. Monreau, Bull. Soc. Chim. France (4) 27, 903
2	$\text{OH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-OH-OH}_2$	(bp) 72	A. Gladkov, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 24, 459 (1954)
3	$\text{OH}_2\text{-OH-OH}_2\text{OH}$	(bp) 118	P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belge 51, 176
4	 -OH-CH-CH-	(mp) 125	Beilstein, E II Vol. 5 (1943), 537
5	 -OH-CH-CH-OH-	(mp) 147	Beilstein, E II Vol. 5 (1943), 589
6	 -OH-CH-CH- $\overset{\text{O}}{\text{C}}$ -	(mp) 59	Beilstein, E II Vol. 7 (1948), 423

Key: 1 No.  
 2 Structural formula  
 3 Melting point or boiling point (°C)  
 4 Preparation reference

The stabilizers mentioned above, which are used with particular advantage with carbon tetrabromide, are effective even in the stabilization of photosensitive materials which contain

photosensitive, organic polyhalogen compounds which are not carbon tetrabromide.

Photosensitive organic polyhalogen compounds which produce a reduced photosensitivity by reaction with the aforementioned stabilizers fall under the following general formula, which includes carbon tetrabromide:



wherein

A, B, X, and Y, each symbolizes a halogen atom, such as chlorine, bromine or iodine, or one of the radicals A, B, X, or Y, an alkyl group, including a substituted alkyl radical, for example, a halogen-substituted alkyl radical, a hydroxyalkyl radical, or an aralkyl radical, for example, benzyl, a quinoxaline group, an aryl group a substituted aryl group, an aroyl group, or an arylsulfonyl group, and the other radicals, chlorine, bromine, or iodine, or two of the radicals A, B, X, or Y represent an aromatic acyl group, for example, benzoyl, and the other radicals, chlorine, bromine, or iodine.

Particularly suitable representatives which correspond to this general formula are organic halides such as carbon tetrabromide, bromoform, iodoform, hexachloroethane, hexabromoethane, pentabromoethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tribromoacetophenone,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tribromomethylsulfonylbenzene and their chloro- or nitro-substituted derivatives, tribromoethanol and the 2-tribromomethylquinoxaline compounds which are described in Belgian Patent No. 767,145.

The following examples illustrate the present invention, without, however, limiting it to these examples. The indications for parts, percentages, and ratios are weight indications, unless otherwise stated.

#### Example 1

24 parts carbon tetrabromine, 24 parts iodoform, 24 parts 3-methyl-di- $\beta$ -naphthospiropyran, 100 parts poly-N-vinylcarbazole, 2 parts silicone oil, dissolved in 1446 parts trichloroethylene and 1336 parts methylene chloride, are used for the application of the image layer A on a polyethylene terephthalate carrier in a ratio of 95 mL per m<sup>2</sup>.

Stabilization layer B is applied on layer A in a ratio of 38 mL per m<sup>2</sup> and the following composition: 50 mL of a 5% solution of cellulose nitrate in ethanol and 50 mL of a 10% solution of triphenylstibine in ethylene glycol monomethyl ether.

After drying, this material is irradiated for 20 sec with UV radiation in an Actina SH (tradename) diazo copying apparatus with a UV lamp of 100 W and is heated at 130° for 8 sec. An light-stable image is obtained.

#### Example 2

On the same image layer as in Example 1, a stabilization layer is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup> and the following composition: 50 mL of a 10% ethylcellulose solution in dioxane

and 50 mL of a 10% triphenylstibine solution in ethylene glycol monomethyl ether.

After drying, this material is irradiated with UV radiation as in Example 1 and heated for 30 sec at 130°C (or for 90 sec at 120°C).

#### Example 3

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 10% polyvinyl butyral solution in ethanol and 50 mL of a 7% triphenylstibine solution in ethylene glycol monomethyl ether.

After drying, this material is irradiated as in Example 1 and heated for 6 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 4

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 20% polyvinyl acetate solution in methanol and 50 mL of a 12% tritoluylstibine solution in benzene.

After drying, this material is irradiated imagewise as in Example 1 and heated for 40 sec at 130°C. A stable image is obtained.

Example 5

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 20% cellulose nitrate solution in methanol and 50 mL of a 10% diphenyl [illegible] solution in methanol.

After drying, this material is irradiated imagewise as in Example 1 and heated for 40 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

Example 6

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 30% ethylcellulose solution in ethanol and 50 mL of a 12% propene-3-nitrile solution in ethanol.

After drying, this material is irradiated imagewise as in Example 1 and heated for 40 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

Example 7

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 20% polyvinyl acetate solution in ethanol and 50 mL of a 10% triphenylphosphine solution in methanol.

After drying, this material is irradiated imagewise with UV radiation and heated for 40 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 8

A polyethylene terephthalate carrier of a thickness of 0.10 mm is coated with the following composition in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 10% phenolic resin solution in methanol and 50 mL of an 8% triphenylstibine solution in ethylene glycol monomethyl ether. A light-sensitive layer of the composition of layer A of Example 1 is applied on this stabilization layer, but in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>.

After drying, this material is irradiated with UV radiation and heated for 2 min at 130°C. A stable image is obtained.

#### Example 9

A polyethylene terephthalate carrier of a thickness of 0.10 mm is coated with the following composition in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 12 parts  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tribromo-2-quinoxaline, 12 parts 3-methyl-di- $\beta$ -naphthospiropyran, 50 parts poly-N-vinylcarbazole, 1 part silicone oil, dissolved in 1446 parts trichloroethylene and 1336 parts methylene chloride.

On this image layer, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 10% triphenylstibene solution in ethylene glycol monomethyl ether and 50 mL of a 10% ethylcellulose solution in methanol.



After drying, this material is irradiated with UV radiation and heated for 4 sec at 140°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 10

A polyethylene terephthalate carrier of a thickness of 0.10 mm is coated with the following composition in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 15 parts carbon tetrabromide, 15 parts iodoform, 15 parts 3-methyl-di- $\beta$ -naphthospiropyran as the dye precursor, 1.5 parts Michler's Ketone, 50 parts polystyral, dissolved in 1446 parts trichloroethylene and 1336 parts methylene chloride.

On this image layer, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 10% triphenylstibene solution in ethylene glycol monomethyl ether and 50 mL of a 10% ethylcellulose solution in methanol.

After drying, this material is irradiated with UV radiation and heated for 30 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 11

A polyethylene terephthalate carrier of a thickness of 0.10 mm is coated with the following composition in a ratio of 152 mL per m<sup>2</sup>: 20 parts carbon tetrabromide, 25 parts 4-p-dimethylaminostyrylquinoline as a dye precursor, 50 parts polystyrene, dissolved in 1446 parts trichloroethylene and 1336 parts methylene chloride.

On this image layer, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 50 mL of a 10% triphenylstibene solution in ethylene glycol monomethyl ether and 50 mL of a 10% ethylcellulose solution in methanol.

After drying, this material is irradiated with UV radiation and heated for 1 min at 130°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 12

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 30 mL per m<sup>2</sup>: 35 mL of a 10% polyvinyl butyral solution in methanol and 10 mL ethylene glycol monomethyl ether, and 35 mL of a 5% solution of compound 4 of Table II in toluene.

After drying, this material is irradiated as in Example 1 with UV radiation and heated for 60 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

#### Example 13

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 76 mL per m<sup>2</sup>: 40 mL of a 10% polyvinyl butyral solution in methanol, and 40 mL of a 5% solution of triphenylamine in toluene.

After drying, this material is irradiated as in Example 1 with UV radiation and heated for 60 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

Example 14

On the same image layer of Example 1, a stabilization layer of the following composition is applied in a ratio of 50 mL per m<sup>2</sup>: 40 mL of a 10% polyvinyl butyral solution in methanol, and 40 mL of compound 6 of Table II in ethylene glycol monomethyl ether.

After drying, this material is irradiated as in Example 1 with UV radiation and heated for 45 sec at 130°C. A light-stable image is obtained.

Claims

1. Recording process with image stabilization, characterized in that it comprises the following steps:
  - (1) Imagewise exposure with active electromagnetic irradiation of a recording material which contains a dye precursor compound and at least one photosensitive organic polyhalogen compound in a recording layer which is able to produce photoradicals and a dye with this dye precursor compound if it is irradiated with UV radiation and/or visible light.
  - (2) Heating of the photoirradiated recording material, wherein the undecomposed polyhalogen compound is converted into a nonphotosensitive substance, and, in fact, by reaction with at least one of the following stabilizing agents: triphenylamine, a weak base, which contains an element of the group phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, selenium, and tellurium, and a  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound in which at least the  $\alpha$ -carbon

atom is bound by at least one ethylene group to cyan, a cyanomethyl group, an acyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, or an aryl group, wherein the stabilizing substance is present in a layer which is adjacent to the recording layer in order to make possible the reaction with the nonphotodecomposed polyhalogen compound during heating.

2. Recording process according to Claim 1, characterized in that the stabilizing agent corresponds to the following, general formula:



in which

X symbolizes an aryl group, CN,  $-CH_2CN$ , an acyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, an aryloxy carbonyl group, or a carbamoyl group;

Y symbolizes hydrogen, or a group represented by X; and n, the numbers 1 or 2.

3. Recording process according to Claims 1 or 2, characterized in that the stabilizing agent is present in an integral copier film, in which it is contained in a binder layer which is adjacent to the recording layer.

4. Recording process according to each of Claims 1 to 3, characterized in that the reaction of the undecomposed polyhalogen compound is brought about by heating the photoirradiated recording material above 60°C.

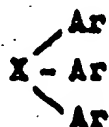
5. Recording process according to each of Claims 1 to 4, characterized by the use of a recording material which, on a carrier, contains a first layer which contains the photosensitive polyhalogen compound and a dye precursor compound in a binder which is a vinylcarbazole homopolymer or copolymer, wherein the stabilizing agent or the mixture of the stabilizing agents is contained in a polymer binder in a cover layer which is placed on the first layer from a solvent which does not dissolve the binder of the first layer.

6. Recording process according to Claim 5, characterized in that the binder of the cover layer is cellulose nitrate.

7. Recording process according to each of Claims 1 to 6, characterized in that the dye precursor compound is a spiropyran compound.

8. Recording process according to each of Claims 1 to 7, characterized in that the recording layer contains carbon tetrabromide or a mixture of carbon tetrabromide and iodoform.

9. Recording process according to each of Claims 1 to 8, characterized in that the soft base corresponds to the following structural formula:



in which:

X symbolizes phosphorus, arsenic, antimony, or bismuth, and Ar, an aryl group.

10. Recording process according to each of Claims 1 to 8, characterized in that the triphenylamine or the soft base is

present in recording material in at least an equimolar quantity with regard to the photosensitive polyhalogen compound.

11. Recording process according to each of Claims 1 and 3 to 9, characterized in that the  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound is present in the recording material in a molar quantity at least twice as large as the molar quantity of the photosensitive polyhalogen compound.

12. Integral copier material which contains a dye precursor compound, at least one photosensitive, organic polyhalogen compound and a stabilizing agent or a mixture of stabilizing agents, characterized in that the polyhalogen compound and the stabilizing agent are kept out of direct chemical contact at room temperature, but in such a state that, by heating the material to a temperature of above 60°C, an active contact is effected, wherein the stabilizing agent is triphenylamine; a soft base, which contains phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, selenium, or tellurium; or an  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound, in which at least the  $\alpha$ -carbon atom of at least one ethylene group is bound to cyan, a cyanomethyl group, an acyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, or an aryl group.

13. Integral copier material according to Claim 12, characterized in that the polyhalogen compound and the stabilizing agent are kept at less than 60°C in separate binder layers outside a chemical contact, in which the layer that contains the stabilization agent is adjacent to the layer containing the photosensitive polyhalogen compound, wherein the former is brought from a solution into a volatile liquid, and

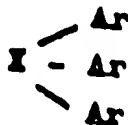
this liquid is a nonsolvent for the polyhalogen compound and for the binder of the layer that contains the polyhalogen compound and the dye precursor compound.

14. Integral copier material according to each of Claims 12 and 13, characterized in that the recording material, on a carrier in a first layer, contains a vinylcarbazole homopolymer or copolymer binder which contains the dye precursor compound and the photosensitive polyhalogen compound, and, in a cover layer that is placed on the first layer, the stabilizing agent contains the ethanol in a binder that is applied from a solvent.

15. Integral copier material according to Claim 14, characterized in that the cover layer contains, as a binder, cellulose nitrate, polyvinyl acetate, ethylcellulose, or polyvinyl butyral.

16. Integral copier material, according to each of Claims 12 to 15, characterized in that the dye precursor compound is a spiropyran compound.

17. Integral copier material, according to each of Claims 12 to 16, characterized in that the soft base corresponds to the following structural formula:



in which

X symbolizes phosphorus, arsenic, antimony, or bismuth, and Ar, an aryl group.

18. Integral copier material according to each of Claims 12 to 16, characterized in that the  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound corresponds to the following structural formula:



in which

X symbolizes an aryl group, CN,  $-CH_2CN$ , an acyl group, an acyloxy group, an alkoxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, or a carbamoyl group; Y, hydrogen, or a group represented by X; and n, the numbers 1 or 2.

19. Integral copier material according to each of Claims 12 to 16, characterized in that the triphenylamine or the soft base is contained in this material, based on the photosensitive polyhalogen compound, in at least equimolar quantity.

20. Integral copier material according to each of Claims 12 to 18, characterized in that the  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated compound is contained in the material in a molar quantity which is at least twice as large as the molar quantity of the photosensitive polyhalogen compound.



DD

DD

BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

G. 01 C 1/27

G. 01 C 5/24

DT 2444520 A1

DD

DD

DD

DD

# Offenlegungsschrift 24 44 520



Aktenzeichen:

P 24 44 520 1

Anmeldetag:

18. 9. 74

Offenlegungstag:

22. 1. 75

DD

Einheitspriorität:

DD DD DD

20. 9. 74 Großbritannien 44200 73

DD

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung und Stabilisierung von Bildern in freiradikalbildenden photoempfindlichen Materialien

DD

Anmelder:

Agfa-Gevaert AG, 5000 Leverkusen

DD

Erfinder:

Kokelenberg, Hendrik Emmanuel, Dr. Wilrijk,  
Sainp, Raphael-Pierre, Hoboken,  
Houte, Jozef Willy van den, Dr., Burchem, Poller, Robert Joseph, Dr.  
Vreemde (Belgien)

DT 2444520 A1

17. Sep. 1974

## Verfahren zur Herstellung und Stabilisierung von Bildern in freiradikalbildenden photoempfindlichen Materialien

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Aufzeichnungsverfahren zur Herstellung eines permanenten oder stabilisierten Bildes, das sich aus der informationenhaltigen Belichtung eines freiradikalbildenden photoempfindlichen Materials ergibt, wie hiernach definiert wird, wobei dieses Verfahren die Inaktivierung der Photoempfindlichkeit der Verbindung einschließt, die das freie Radikal erzeugt.

Mit dem Ausdruck "freiradikalbildendes photoempfindliches Material", der in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, ist ein photoempfindliches Material gemeint, in dem mindestens eine der photoempfindlichen Ingredienzien eine gegenüber UV-Strahlung und/oder sichtbarem Licht empfindliche, organische Polyhalogenverbindung ist, die bei Belichtung hiermit Photoradikale erzeugt.

Photographische, farbstoffbildende Systeme, die sich auf die Verwendung einer solchen Polyhalogenverbindung und einer Farbstoff-Vorstufenverbindung gründen, sind beispielsweise in folgenden Veröffentlichungen beschrieben worden: R.A.

Potland in J.Photosci., 18 (1970), 33-37, in den US-Patentschriften 3 102 810 und 3 377 167, in den britischen Patentschriften 1 151 578 und 1 073 345 und in den belgischen Patentschriften 771 848, 786 973, 787 339 und 790 340, die den britischen Patentanmeldungen 41 749/70, 40 349/71, 42 802/71 bzw. 48 804/71 entsprechen.

In all diesen farbstoffbildenden Systemen sind Kohlenstoff-tetrabromid und/oder Jodoform die gewöhnlich verwendeten, A-G 1293

OV 781

509813/1104

Photoradikale erzeugenden Verbindungen, da diese Verbindungen sich durch die Phototempfindlichkeit auszeichnen wenn sie mit anderen Vertretern der Klasse der photoempfindlichen, organischen Polyhalogenverbindungen verglichen werden.

Eine der z.Zt. bekannten Stabilisierungstechniken macht von der Flüchtigkeit des Kohlenstofftetrabromids, das von den nicht-belichteten Teilen des Aufzeichnungsmaterials durch Verdampfen leicht entfernt werden kann Gebrauch. Eine geeignete Stabilisationstemperatur liegt z.H. im Bereich von 100 bis 150°C.

Die Verdampfung von Kohlenstofftetrabromid in der Umgebung des Bedienungspersonals stellt jedoch ein Problem dar, da die Verbindung physiologisch nicht inert ist und als giftig klassifiziert ist (z. B. Sax, Dangerous Properties of Industrial Materials, 1968).

Das Giftproblem bleibt auch dann noch, wenn man eine andere allgemein verwendete Stabilisationstechnik anwendet, die sich auf die Extraktion der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung gründet.

In der bekannten Extraktions-Stabilisationstechnik wird ein Lösungsmittel für die photoempfindliche Polyhalogenverbindung verwendet, wobei das Lösungsmittel das Bindemittel der Aufzeichnungsschicht nicht oder nur schwach angreift. Einige Lösungsmittel wie Diäthyläther können, obwohl sie ausgezeichnete Extraktionsmittel sind, wegen der Explosionsgefahr nicht verwendet werden. Andere geeignete Extraktionslösungsmittel, die zur Klasse der flüssigen, halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffe gehören, sind mit Wasser nicht mischbar und dürfen nicht in die Abwasser geleitet werden.

Es wurde nun ein Aufzeichnungsverfahren mit Bildstabilisation gefunden, das folgende Schritte umfaßt:

- (1) Bildträges Belichten mit aktiver elektromagnetischer Strahlung eines Aufzeichnungsmaterials, das in einer Aufzeichnungsschicht eine Farbstoff-Vorläuferverbindung und

mindestens eine photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindung enthält, die in der Lage ist, Photoradikale und einen Farbstoff mit dieser Farbstoff-Vorstufenverbindung zu erzeugen, wenn sie mit UV-Strahlung und/oder sichtbarem Licht bestrahlt wird.

- (2) Umformung durch Erhitzen der nicht-zeretzten Polyhalogenverbindung in eine nicht-photoempfindliche Substanz durch Reaktion mit mindestens einer der folgenden stabilisierenden Substanzen: Triphenylamin, eine "weiche Base", die ein Element der Gruppe Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Selen und Tellur enthält, und eine  $\alpha, \beta$ -Methylenisch ungesättigte Verbindung, in welcher mindestens das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von mindestens einer Methylengruppe gebunden ist und zwar an Cyan, eine Cyanomethylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Carbamoylgruppe oder eine Arylgruppe, wobei die stabilisierenden Substanzen in einer Schicht vorhanden sind, die der Aufzeichnungsschicht benachbart ist, um beim Erhitzen die Reaktion mit der nicht-photozeretzten Polyhalogenverbindung zu ermöglichen.

Unter dem Ausdruck "weiche Base" versteht man in der vorliegenden Erfindung eine Substanz, deren Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion der Base mit dem Trans-Pt-(O<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Komplex grösser als 3 ist. Weiche Basen, die diese Eigenschaft haben, werden in Science, 151, 172-177 (1966) und in J.Chem.Educ., 45, 581-587 (1968) beschrieben, insbesondere in Tabelle 3 des Artikels "Acids and Bases, HSAB" von Ralph G. Pearson.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein integriertes Kopiermaterial, in dem die photoempfindliche Polyhalogenverbindung und das Stabilisierungsmittel keinen direkten, chemischen Kontakt bei Raumtemperatur (20-30°C) haben, jedoch in einem Zustand vorliegen, in dem aktiver Kontakt bewirkt wird, wenn man das Material auf eine Temperatur oberhalb von

60°C erwärmt.

Beim integrierten Kopiermaterialsystem können verschiedene Techniken angewandt werden, um die Polyhalogenverbindung und das Stabilisierungsmittel unter 60°C außerhalb von aktivem chemischen Kontakt zu halten. Beispielsweise indem man mindestens eines der Reagenzien in Kapseln oder Tröpfchen einschliesst, die eine Schale oder Hülle aus einem Material haben, normalerweise ein polymeres Material oder Wachs, das den direkten Kontakt mit dem anderen Reagenz verhindert. Die Kapselschalen oder Tröpfchenhüllen werden durch Erwärmung zerrissen oder erweicht, wodurch die Reagenzien in aktiven Kontakt treten können.

Bevorzugte integrierte Kopiermaterialien gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten die photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindung und den Stabilisator unter 60°C außerhalb eines chemischen Kontaktes in getrennten Bindemittelschichten, in denen die Schicht, die den Stabilisator enthält, der die Polyhalogenverbindung enthaltenden Schicht benachbart ist. Sie wird aus einer Lösung in einer flüchtigen Flüssigkeit angebracht, die ein Nicht-Lösungsmittel für die Polyhalogenverbindung und das Bindemittel darstellt, die in der Bildschicht vorhanden sind, die die Polyhalogenverbindung und die Farbstoff-Vorstufenverbindung enthalten. Eine vorseitige Reaktion wird wirksam dadurch verhindert, das in einer ersten Schicht auf dem Träger, s.B. einem Harsträger, des Aufzeichnungsmaterials ein Vinylcarbazolhomopolymer- oder -Mischpolymerisat-Bindemittel, das die Farbstoff-Vorstufenverbindung, s.B. eine Spiropyranverbindung, und die Polyhalogenverbindung enthält und in Äthanol oder Methanol nicht oder nur schwach löslich ist, aufgetragen wird und der Stabilisator in einem polymeren Bindemittel angebracht wird, das in Äthanol sehr gut löslich ist. Bevorzugte Bindemittel für die Deckschicht sind Cellulosenitrat, Polyvinylacetat, Äthylcellulose und Polyvinylbutyral.

Wenn sie auf einen entfernbaren Träger aufgetragen werden, können der Vinylcarbasolpolymer- oder -Mischpolymerisatfilm selbst, der die Farbstoff-Vorstufenverbindung und die Polyhalogenverbindung enthält, als Unterlage dienen; vorzugsweise wird dieser jedoch auf einen nicht entfernbaren, hitzbeständigen Film aufgetragen, z.B. einen Polyesterfilm, vorzugsweise einen Polyäthylenterephthalatfilm. Das Verhältnis von Vinylcarbasol-Homopolymeren oder -Mischpolymerisat zur Farbstoff-Vorstufenverbindung im integrierten Folienmaterial kann zwischen etwa 20 bis 2 Gewichtsteilen Polymeren zu 1 Gewichtsteil Farbstoff-Vorstufenverbindung liegen.

Das Triphenylamin und der "Weichbase"-Stabilisator sind vorzugsweise mindestens in Äquimolarer Menge bezüglich der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung im Aufzeichnungsmaterial vorhanden.

Die molare Menge der  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigten Verbindung ist vorzugsweise zweimal größer als die molare Menge der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung im Aufzeichnungsmaterial.

Wenn Weichmacher in der Schicht, die das Triphenylamin, die "Weichbase" und/oder  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindung enthält, verwendet werden, so gibt man denjenigen den Vorzug, die das Aufzeichnungsmaterial nicht opak machen, also denjenigen, die mit dem Bindemittel, z.B. Cellulosenitrat, verträglich sind. Der Weichmacher sollte deshalb im selben Lösungsmittel wie das Bindemittel löslich sind. Er sollte bei normalen Lagerungsbedingungen im wesentlichen nicht flüchtig sein. Geeignete Weichmacher für Cellulosenitrat sind Polyalkylenglykol und Kampfer.

Besonders geeignete Stabilisatoren des "Weichbasen"-Typs der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut entsprechen der folgenden Strukturformel:



in der


X Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut, und

Ar eine Arylgruppe, z.B. eine Phenylgruppe bedeuten.

Die Verwendung solcher Triarylverbindungen in einer photoempfindlichen Mischung, die eine Leuko-Farbstoffverbindung und eine photoempfindliche, organische Halogenverbindung enthält, ist schon in der britischen Patentschrift 1 161 058 beschrieben worden.

Bevorzugte stabilisierende Mittel des "Weichbasen"-Typs werden in der folgenden Tabelle 1 mit ihren Strukturformeln, dem Schmelzpunkt und mit Hinweisen auf ihre Herstellung angegeben.

Tabelle 1

Nr.	Strukturformel	Schmelzpunkt oder Siedepunkt (°C)	Herstellungsbearbeitung
1	 $\text{P}$	74-76	P. Pfeiffer, Ber. 32, 4620 (1906)
2	$(\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	O. Neunhoffer, Ber. 24, 2015 (1901)
3	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH})_3\text{P}$	b.p. 150 (50 mm Hg)	W. Davison, J. Chem. Soc., 1904, 55
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	50	G. H. R. , Org. Synth. Coll. Vol. 1, 55

5	$(\text{OH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	127	T. Talalaev J. Gen. Chem. U.S.S.R. 16 777 (1946)
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$	b.p. 165 (12 mm Hg)	H. Leicester, Org. Synth. Coll. Vol. II, 238

Zur erfindungsgemässen Verwendung geeignete  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindungen entsprechen der folgenden, allgemeinen Formel :



in der bedeuten :

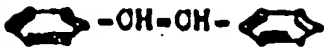
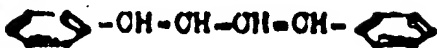
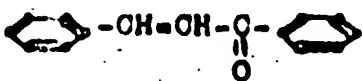
X eine Arylgruppe, s.B. Phenyl, OH,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , eine Acylgruppe, s.B. Benzoyl, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe oder eine Carbamoylgruppe, Y Wasserstoff oder eine der unter X erwähnten Gruppen, und n die Zahlen 1 oder 2.

Bevorzugte ungesättigte Verbindungen werden in der folgenden Tabelle 2 mit ihren Strukturformeln, dem Schmelzpunkt und mit Hinweisen auf ihre Herstellung angegeben.

Tabelle 2

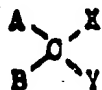
Nr.	Strukturformel	Siede- punkt (bp) oder Schmelz- punkt (mp) in °C	Herstellungs- bezugnahme
1	$\text{OH}_2-\text{CH}-\text{CH}$	(bp) 78	O. Monreau, Bull. Soc. Chim. France (4) 22, 903
2	$\text{OH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$	(bp) 72	A. Bladkov, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 24, 459 (1954)



3	$\text{OH}_2\text{-OH-OH}_2\text{OH}$	(bp) 118	P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belge <u>31</u> , 176
4	 -OH-OH-	(mp) 125	Beilstein, E II Vol. 5 (1943), 537
5	 -OH-OH-OH-OH-	(mp) 147	Beilstein, E II Vol. 5 (1943), 589
6	 -OH-OH-C(=O)-	(mp) 59	Beilstein, E II Vol. 7 (1948), 423

Die oben erwähnten Stabilisatoren, die besonders vorteilhaft in Verbindung mit Kohlenstofftetrabromid verwendet werden, sind auch bei der Stabilisierung von photoempfindlichen Materialien wirksam, die photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindungen enthalten, die nicht Kohlenstofftetrabromid sind.

Photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindungen, die durch Reaktion mit den erwähnten Stabilisatoren eine verminderte Photoempfindlichkeit ergeben, fallen unter die folgende allgemeine Formel die Kohlenstofftetrabromid einschließt:



worin bedeuten:

A, B, X und Y jedes ein Halogenatom wie Chlor, Brom oder Jod, oder

eines der Radikale A, B, X oder Y eine Alkylgruppe einschliesslich einer substituierten Alkylgruppe, z.B. ein halogensubstituiertes Alkylradikal, ein Hydroxyalkylradikal oder ein Arylalkylradikal, z.B. Benzyl, eine Chinoxalingruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, eine Aroylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe, und die anderen Radikale Chlor, Brom oder Jod oder zwei der Radikale A, B, X oder Y stellen eine aromatische Acylgruppe dar, z.B. Benzoyl, und die anderen Radikale Chlor, Brom oder Jod.

Besondere geeignete Vertreter, die dieser allgemeinen Formel entsprechen, sind organische Halogenide, wie Kohlenstofftetra-  
bromid, Bromoform, Jodoform, Hexachlormethan, Hexabrommethan,  
Pentabrommethan, 1,1,2,2-Tetrabrommethan,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tribromaceto-  
phenon,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tribrommethylethylsulfonylbenzol und ihre chlor- oder  
nitro-substituierten Derivate, Tribrommethanol und die 2-Tribrom-  
methylethinoxalinverbindungen, die in der belgischen Patentschrift  
1.152.145 beschrieben sind.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Er-  
findung, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken. Die Angaben  
für Teile, Prozentanteile und Verhältnisse sind, wenn nichts  
anderes angegeben, Gewichtsangaben.

#### Beispiel 1

24 Teile Kohlenstofftetra-bromid, 24 Teile Jodoform, 24 Teile  
3-Methyl-di-4-naphthospiropyran, 100 Teile Poly-N-vinyl-  
carbasol, 2 Teile Silikonöl, in 1446 Teilen Trichlormethylen  
und 1336 Teilen Methylenchlorid gelöst, werden für den Auf-  
trag der Bildschicht A auf einen Polyäthylenterephthalatträger  
im Verhältnis von 95 ml pro  $m^2$  verwendet.

Die Stabilisierungsschicht B wird auf die Schicht A in  
einem Verhältnis von 38 ml pro  $m^2$  und der folgenden Zusammen-  
setzung aufgetragen: 50 ml einer 5 %igen Lösung von Cellulose-  
nitrat in Äthanol und 50 ml einer 10 %igen Lösung von Triphenyl-  
äthyl in Äthylenglykolmonomethyläther.

Nach dem Trocknen wird dieses Material 20 s mit UV-Strahlung  
in einem Actina BH (Handelaname)-Dinsokopiergerät mit einer  
UV-Lampe von 1000 Watt belichtet und wird 8 s bei 130°C er-  
hitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 2

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird eine Sta-  
bilisierungsschicht in einem Verhältnis von 70 ml pro  $m^2$  und  
der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 10 %igen

Äthylcelluloselösung in Dioxan und 50 ml einer 10 %igen Triphenylstibinlösung in Äthylenglykolmonomethyläther.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung wie in Beispiel 1 belichtet und 50 s bei 130°C (oder 90 s bei 120°C) erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 3

Auf die gleiche Bildschicht des Beispiels 1 wird in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 10 %igen Polyvinylbutyratlösung in Äthanol und 50 ml einer 7 %igen Triphenylstibinlösung in Äthylenglykolmonomethyläther.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 belichtet und 6 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 4

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 20 %igen Polyvinylacetatlösung in Methanol und 50 ml einer 12 %igen Tritolylstibinlösung in Benzol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 bildschichtmäßig belichtet und 40 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein stabiles Bild.

#### Beispiel 5

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 20 %igen Cellulosenitratlösung in Methanol und 50 ml einer 10 %igen Diphenylacetonlösung in Methanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 bildschichtmäßig belichtet und 40 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

### Beispiel 6

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 30 %igen Äthylcelluloselösung in Äthanol und 50 ml einer 12 %igen Propen-3-nitrillösung in Äthanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 bildmässig belichtet und 40 s bei 150°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

### Beispiel 7

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 20 %igen Polyvinylacetatlösung in Äthanol und 50 ml einer 10 %igen Triphenylphosphinlösung in Methanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung bildmässig belichtet und 40 s bei 150°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

### Beispiel 8

Ein Polyäthylenterephthalatträger von einer Stärke von 0,10 mm wird in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> mit der folgenden Zusammensetzung beschichtet: 50 ml einer 10 %igen, phenolischen Harzlösung in Methanol und 50 ml einer 8 %igen Triphenyltinlösung in Äthylenglykolmonomethyläther. Auf diese Stabilisierungsschicht wird eine lichtempfindliche Schicht der Zusammensetzung von Schicht A des Beispiels 1 aufgetragen, jedoch in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup>.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung belichtet und 2 min bei 150°C erhitzt. Man erhält ein stabiles Bild.

### Beispiel 9

Ein Polyäthylenterephthalatträger von einer Stärke von 0,10 mm wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> mit der folgenden

Zusammensetzung beschichtet : 12 Teile  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tribromochinoxalin-2, 12 Teile 5-Methyl-di- $\beta$ -naphthospiropyran, 50 Teile Poly-N-vinylcarbazol, 1 Teil Siliconöl, gelöst in 1446 Teilen Trichloräthylen und 1336 Teilen Methylenchlorid.

Auf diese Bildschicht wird eine Stabilisierungsschicht in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> und der folgenden Zusammensetzung aufgetragen : 50 ml einer 10 %igen Triphenylantibilinlösung in Äthylenglykolmonomethyläther und 50 ml einer 10 %igen Äthylcelluloselösung in Methanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung belichtet und 4 h bei 140°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 10

Ein Polyäthylenterephthalatträger von einer Stärke von 0,10 mm wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> mit der folgenden Zusammensetzung beschichtet : 15 Teile Kohlenstofftetrabromid, 15 Teile Jodoform, 15 Teile 5-Methyl-di- $\beta$ -naphthospiropyran als Farbstoff-Vorstufe, 1,5 Teile Michler's Keton, 50 Teile Polystyrol, gelöst in 1446 Teilen Trichloräthylen und 1336 Teilen Methylenchlorid.

Auf diese Bildschicht wird eine Stabilisierungsschicht in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> und der folgenden Zusammensetzung aufgetragen : 50 ml einer 10 %igen Triphenylantibilinlösung in Äthylenglykolmonomethyläther und 50 ml einer 10 %igen Äthylcelluloselösung in Methanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung belichtet und 30 h bei 150°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 11

Ein Polyäthylenterephthalatträger von einer Stärke von 0,10 mm wird in einem Verhältnis von 152 ml pro m<sup>2</sup> mit der folgenden Zusammensetzung beschichtet : 20 Teile Kohlenstofftetrabromid,

25 Teile 4-p-Dimethylaminostyrylchinolin als Farbstoff-Vorstufe, 50 Teile Polystyrol, gelöst in 1446 Teilen Trichloräthylen und 1336 Teilen Methylenchlorid.

Auf diese Bildschicht wird eine Stabilisierungsschicht in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> und der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 50 ml einer 10 %igen Triphenyläthyloläure in Äthylenglykolmonomethyläther und 50 ml einer 10 %igen Äthylcelluloselösung in Methanol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material mit UV-Strahlung belichtet und 1 min bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 12

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 50 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 35 ml einer 10 %igen Polyvinylbutyratlösung in Methanol, 10 ml Äthylenglykolmonomethyläther und 35 ml einer 5 %igen Lösung von Verbindung 4 der Tabelle 2 in Toluol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 mit UV-Strahlung belichtet und 60 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

#### Beispiel 13

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 76 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 40 ml einer 10 %igen Polyvinylbutyratlösung in Methanol und 40 ml einer 5 %igen Lösung von Triphenylamin in Toluol.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 mit UV-Strahlung belichtet und 60 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

Beispiel 14

Auf die gleiche Bildschicht wie in Beispiel 1 wird in einem Verhältnis von 50 ml pro m<sup>2</sup> eine Stabilisierungsschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen: 40 ml einer 10 %-igen Polyvinylbutyratlösung in Methanol und 40 ml einer 5 %-igen Lösung von Verbindung 6 der Tabelle 2 in Äthylenglykolmonomethyläther.

Nach dem Trocknen wird dieses Material wie in Beispiel 1 mit UV-Strahlung belichtet und 45 s bei 130°C erhitzt. Man erhält ein lichtstabiles Bild.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsverfahren mit Bildstabilisierung, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfaßt:

- (1) bildmäßiges Belichten mit aktiver elektromagnetischer Strahlung eines Aufzeichnungsmaterials, das in einer Aufzeichnungsschicht eine Farbstoff-Vorstufenverbindung und mindestens eine photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindung enthält, die in der Lage ist, Photoradikale und einen Farbstoff mit der Farbstoff-Vorstufenverbindung zu erzeugen, wenn sie mit UV-Strahlung und/oder nichtbarem Licht belichtet wird,
- (2) Erhitzen des photobelichteten Aufzeichnungsmaterials, wodurch die nicht-zeretzte Polyhalogenverbindung in eine nicht-photoempfindliche Substanz umgewandelt wird, und zwar durch Reaktion mit mindestens einem der folgenden Stabilisierungsmittel: Triphenylamin, eine weiche Base, die ein Element der Gruppe Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Selen und Tellur enthält, und eine  $\alpha,\beta$ -Äthylennicht gesättigte Verbindung, in welcher mindestens das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von wenigstens einer Äthylengruppe gebunden ist an Cyan, eine Cyanomethylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Carbamoylgruppe oder eine Arylgruppe, wobei die stabilisierende Substanz in einer Schicht vorhanden ist, die der Aufzeichnungsschicht benachbart ist, um beim Erhitzen die Reaktion mit der nicht-photosetzten Polyhalogenverbindung zu ermöglichen.

2. Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisierungsmittel der folgenden, allgemeinen Formel entspricht:



in der bedeuten:

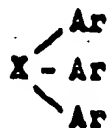
X eine Arylgruppe, -ON, -OH<sub>2</sub>OH, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe oder eine Carbamoylgruppe,



Y Wasserstoff oder eine durch X dargestellte Gruppe, und n die Zahlen 1 oder 2.

3. Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisierungsmittel in einer integralen Kopierfolie vorhanden ist, in welcher es in einer Bindemittelschicht enthalten ist, die der Aufzeichnungsschicht benachbart ist.
4. Aufzeichnungsverfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der nicht-verseilten Polyhalogenverbindung, dadurch bewirkt wird, daß man das photobelichtete Aufzeichnungsmaterial über 60°C erwärmt.
5. Aufzeichnungsverfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials, das auf einem Träger eine erste Schicht enthält, die in einem Bindemittel, das ein Vinylcarbazolhomopolymeren oder -Mischpolymeres ist, die photoempfindliche Polyhalogenverbindung und eine Farbstoff-Vorstufenverbindung enthält, wobei das Stabilisierungsmittel oder die Mischung der Stabilisierungsmittel in einem polymeren Bindemittel in einer Deckschicht enthalten ist, die auf der ersten Schicht aus einem Lösungsmittel aufgebracht wird, das für das Bindemittel der ersten Schicht nicht lösend ist.
6. Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel der Deckschicht Cellulosenitrat ist.
7. Aufzeichnungsverfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoff-Vorstufenverbindung eine Spiropyranverbindung ist.
8. Aufzeichnungsverfahren gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht Kohlenstofftetrabromid oder eine Mischung aus Kohlenstofftetrabromid und Jodoform enthält.

9. Aufzeichnungsverfahren gemäss jedem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiche Base der folgenden Strukturformel entspricht :



In der :

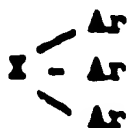
X Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut und  
Ar eine Arylgruppe darstellt.

10. Aufzeichnungsverfahren gemäss jedem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Triphenylamin oder die weiche Base im Aufzeichnungsmaterial in mindestens einer äquimolaren Menge hinsichtlich der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung vorhanden ist.

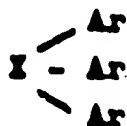
11. Aufzeichnungsverfahren gemäss jedem der Ansprüche 1 und 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindung im Aufzeichnungsmaterial in einer molaren Menge vorhanden ist, die mindestens zweimal grösser ist als die molare Menge der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung.

12. Integralen Kopiermaterial, das eine Farbstoff-Vorstufenverbindung, mindestens eine photoempfindliche, organische Polyhalogenverbindung und ein Stabilisierungsmittel oder eine Mischung von Stabilisierungsmitteln enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhalogenverbindung und das Stabilisierungsmittel bei Raumtemperatur ~~auf~~ außerhalb eines direkten chemischen Kontaktes ~~gehalten~~ gehalten werden, jedoch in solchem Zustand, dass durch Erwärmen des Materials auf eine Temperatur von über 60°C ein aktiver Kontakt bewirkt wird wobei das Stabilisierungsmittel Triphenylamin, eine weiche Base, die Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Selen oder Tellur enthält oder eine  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindung ist, in der mindestens das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von wenigstens einer Äthylengruppe an Cyan, eine Cyanmethylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Carbanoylgruppe oder eine Arylgruppe gebunden ist.

13. Integrales Kopiermaterial gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhalogenverbindung und das Stabilisierungsmittel bei weniger als 60°C in getrennten Bindemittelschichten ausserhalb eines chemischen Kontaktes gehalten werden, in denen die Schicht, die das Stabilisierungsmittel enthält, der die photoempfindliche Polyhalogenverbindung enthaltenden Schicht benachbart ist, wobei erstere aus einer Lösung in einer flüchtigen Flüssigkeit angebracht wird und diese Flüssigkeit ein Nicht-Lösungsmittel für die Polyhalogenverbindung und für das Bindemittel der Schicht darstellt, die die Polyhalogenverbindung und die Farbstoff-Vorstufenverbindung enthält.
14. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial auf einem Träger in einer ersten Schicht ein Vinylcarbazolhomopolymer- oder -Mischpolymerisat-Bindemittel enthält, das die Farbstoff-Vorstufenverbindung und die photoempfindliche Polyhalogenverbindung enthält, und in einer Deckschicht, die auf der ersten Schicht angebracht wird, das Stabilisierungsmittel in einem Bindemittel, das aus einem Lösungsmittel aufgetragen wird, das Äthanol enthält.
15. Integrales Kopiermaterial gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht als Bindemittel Cellulosenitrat, Polyvinylacetat, Äthylcellulose oder Polyvinylbutyral enthält.
16. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoff-Vorstufenverbindung eine Spiropyranverbindung ist.
17. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die weiche Base der folgenden Strukturformel entspricht :



13. Integrales Kopiermaterial gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhalogenverbindung und das Stabilisierungsmittel bei weniger als 60°C in getrennten Bindemittelschichten ausserhalb eines chemischen Kontaktes gehalten werden, in denen die Schicht, die das Stabilisierungsmittel enthält, der die photoempfindliche Polyhalogenverbindung enthaltenden Schicht benachbart ist, wobei erstere aus einer Lösung in einer flüchtigen Flüssigkeit angebracht wird und diese Flüssigkeit ein Nicht-Lösungsmittel für die Polyhalogenverbindung und für das Bindemittel der Schicht darstellt, die die Polyhalogenverbindung und die Farbstoff-Vorstufenverbindung enthält.
14. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial auf einem Träger in einer ersten Schicht ein Vinylcarbazol-homopolymer- oder -Mischpolymerisat-Bindemittel enthält, das die Farbstoff-Vorstufenverbindung und die photoempfindliche Polyhalogenverbindung enthält, und in einer Deckschicht, die auf der ersten Schicht angebracht wird, das Stabilisierungsmittel in einem Bindemittel, das aus einem Lösungsmittel aufgetragen wird, das Äthanol enthält.
15. Integrales Kopiermaterial gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht als Bindemittel Cellulosenitrat, Polyvinylacetat, Äthylcellulose oder Polyvinylbutyral enthält.
16. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoff-Vorstufenverbindung eine Spiropyranverbindung ist.
17. Integrales Kopiermaterial gemäss jedem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die weiche Base der folgenden Strukturformel entspricht :



in der bedeuten :

X Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut und  
Ar eine Arylgruppe.

18. Integralen Kopiermaterial gemäß jedem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindung der folgenden Strukturformel entspricht :



in der bedeuten :

X eine Arylgruppe, -CN, -CH<sub>2</sub>OH, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxycarbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe oder eine Carbamoylgruppe,

Y Wasserstoff oder eine durch X dargestellte Gruppe, und  
n die Zahlen 1 oder 2.

19. Integralen Kopiermaterial gemäß jedem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Triphenylamin oder die weiche Base in diesem Material bezogen auf die photoempfindliche Polyhalogenverbindung in mindestens äquimolarer Menge enthalten ist.

20. Integralen Kopiermaterial gemäß jedem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha, \beta$ -Äthylenisch ungesättigte Verbindung im Material in einer molaren Menge enthalten ist, die mindestens zweimal größer ist als die molare Menge der photoempfindlichen Polyhalogenverbindung.